

## Altın Otu Bitkisinden (*Helichrysum arenarium*) Tanen ve Kumarinin Kimyasal Kompozisyonu

Nejdet ŞEN, Gülhan KALAYCI

Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Konya

e-mail: nsen@selcuk.edu.tr

**Öz:** Bu çalışmanın amacı Altın Otu bitkisinin bileşiminde bulunan tanen ve kumarinlerin kimyasal kompozisyonunu GC-MS cihazı ile belirlemektir. Altın otunun incelenmesi sonucu içerisinde eterik yağ flavonlar ve flavon glikozitleri, sterinler, acı maddeler ve çeşitli tanenler ile kumarinler tespit edilmiştir. İncelenen bitkinin yapısında tanenlerden "Glikolik asit glisin N-(3-alfa,5-beta,7-alfa,12-alfa)-3,7,12-trihidroksi-24-oksolan" kumarinlerden ise "1,3-difenil-1,3,5,5-tetrametil siklotrisiloksan" ve "Oktasiloksan 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hekzadekametil" bulunmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Fenolik bileşikler, GC-MS, Kumarin, Tanen

### Chemical Composition Tannin And Coumarin Of *Helichrysum arenarium*

**Abstract:** The aim of this study is to determine the chemical composition of tannins and coumarins that is contained in weed plant *Helichrysum arenarium* with the device of GC-MS. Etheric oil, flavones and flavone glycosides, sterins, bitter substances and tannins with various coumarins have been identified within the examination result of *Helichrysum arenarium*. In the structure of the investigated plant, there has been identified Glycocholic acid glycine, N[(3.alpha.,5.beta.,7.alpha.,12.alpha.)-3,7,12-trihydroxy-24-oxocholan of tannins and also it has been identified "1,3diphenyl-1,3,5,5-tetramethyl-cyclotrisiloxane" and " Octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15 hexadecamethyl" of coumarins.

**Keywords:** Phenolic compounds, GC-MS, Coumarin, Tannin

#### 1. Giriş

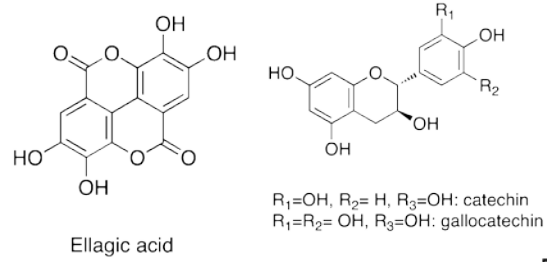
Bitkiler yeryüzünde yaşamın anahtarıdır. Bitkiler ayrıntılı olarak incelenirse içeriklerinde çok farklı maddelerin olduğu görülür. Bitkilerin içindeki maddeler genellikle fenolik bileşiklerden oluşur. Bu sebeple bitkiler incelenirken gerek içerisindeki uçucu yağlara (Filly ve ark., 2013) gerekse doğrudan yapısındaki fenolik bileşiklere bakılarak (Angerosa ve ark., 1995) yorumlar yapılabilir. Altın otu bitkisinde

bulunan eterik yağ, flavonlar ve flavon glikozitleri, sterinler, acı maddeler, tanenler, boya maddeleri, reçine, karotin, vitamin C, P vitamini ve kumarin birçok alanda kullanılmaktadır. Latince ismi "*Helichrysum arenarium*" olan Altın otu, altın sarısı renginden dolayı bu adı almıştır. 50-60 cm'ye kadar uzayabilen ve sarı renkte çiçekler açan otsu bir bitkidir. Halk arasında değişik isimlerle de anılır: Altın çiçek, ölmez çiçek, güneş çiçeği, arı çiçeği vb. Anavatanı Avrupa'dır. Ülkemizde Doğu

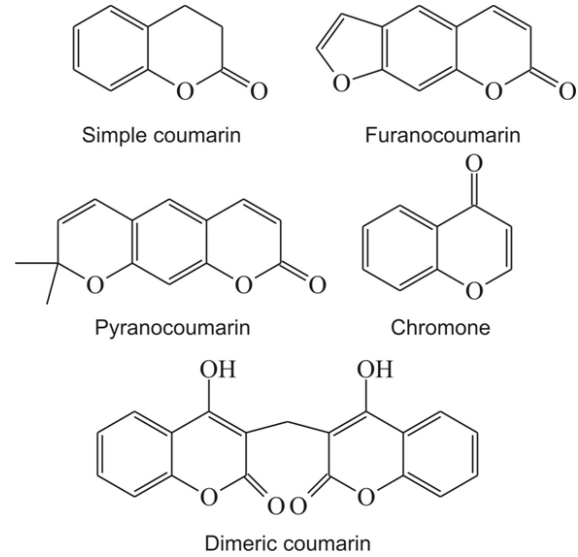
Anadolu'da yetişir. Daha çok kayalık alanları seven Altın Otu çok yıllık otsu bir bitkidir. Altın otu ülkemizde her bölgede yetişmekte olup iklim seçici özelliği olmadığı için her dönemde taze olarak temin edilmektedir.

Tanenler; ellagitanenler, gallotanenler, kompleks tanenler ve kondense tanenler olmak üzere dört temel gruba ayrılırlar. Gallotanenler; galloil üniteleri veya bunların meta-depsidik türevlerinin çeşitli şeker, kateşin veya triterpenoid ünitelerine bağlanmasıyla oluşan tanenlerdir. Ellagitanenler; en az iki galloil ünitesinin birbirine C-C bağı ile bağlandığı ve glikozidik bağı ile bağlanmış kateşin ünitesi içermeyen tanenlerdir. Kompleks tanenler; kateşin ünitelerinin glikozidik bağla gallotanenler veya ellagitanenlere bağlandığı tanenlerdir. Kondanse tanenler ise, kateşin ünitelerinin 4., 6. veya 8. karbonlar üzerinden birbirine bağlanmasıyla oluşan oligomerik veya polimerik proantosiyanidinlerdir. Melone ve ark. (2013), tanenlerin yapılarını ve miktarlarını aydınlatmada  $^{31}\text{P}$  NMR ile analiz yöntemini kullanmışlardır.  $^{31}\text{P}$  etiketli örneklerin  $^{31}\text{P}$  NMR analizi ile hidroliz edilebilen tanenler, proantosiyanidinler ve kateşinlerin var olduğunu saptayarak  $^{31}\text{P}$  NMR yönteminin kantitatif yapısal aydınlatma için temel oluşturduğunu belirtmişlerdir.

Bazı tanen türleri aşağıda gösterilmiştir.



Kumarinler antikanser ve antibakteriyel özelliği olan bir fitokimyasaldır. Kumarin serbest veya glikozla kombine (coumarin glycoside) şekilde bulunabilir. Bazı kumarin türleri aşağıda gösterilmiştir.



İdrar söktürme, böbrekten taş ve kum düşürme, sindirim bozukluklarını düzenleme, bağışıklık sistemini güçlendirme, antibiyotik ve antioksidan etki gibi faydaları vardır (Şekil 1) (Rancic ve ark., 2005; Woguem ve ark., 2013; Ruben ve ark., 2013).



**Şekil 1.** Altın Otu bitkisinin genel görüntüsü (www.sifamarket.com)

Ergezer ve ark., (2008), tanenlerin olumlu ve olumsuz bütün özelliklerinin cinsi ve dozajı ile alakalı olduğunu ve tanenlerin antikanserojen, antimitojenik, antimikrobiyal ve antiviral özelliklere sahip olduğunu belirten bir çalışma yapmışlardır. Sonuç olarak tanenlerin insan metabolizması üzerindeki etkilerinin, hedef organlar üzerinde kanserojen mi yoksa anti kanserojen mi olduklarının bünye içerisindeki çalışma mekanizmaları ile açıklanabileceğini belirtmişlerdir.

## 2. Materyal ve Metot

### *Bitki materyali*

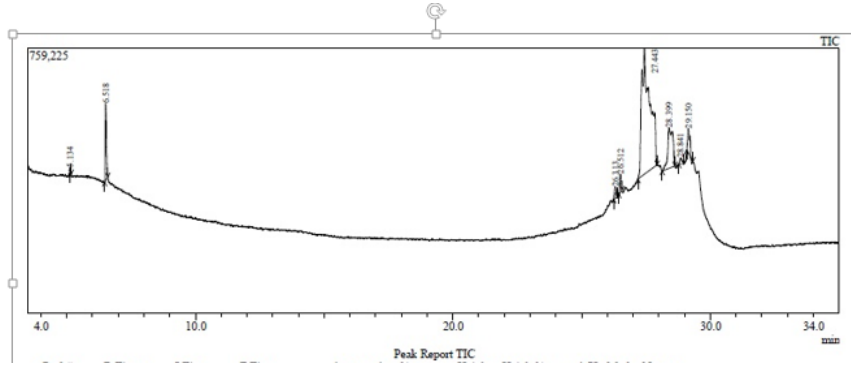
Yeni hasat edilip kurutulmuş olan Altın otu bitkisi öncelikle değirmenden geçirildi. Daha sonra hassas terazide tartıldı ve 4.9902 gram olarak kaydedildi.

### *Soxholet ekstraksiyonu*

Deney düzeneği hazırlandıktan sonra tartılan altın otu bitkisi, kartuş içerisinde soxholet cihazına konuldu ve 350 ml aseton ile yaklaşık 3.5 saat ekstraksiyon yapıldı. Sifon sayısı 15 dakika olarak kaydedildi. Numune soğuması için ağzı kapalı bir şekilde bırakıldı. Kartuş içindeki bitki etüvde kurutuldu ve hassas terazide tekrar tartıldı. Sonuç 4.3100 gram olarak bulundu. Buna göre;  $0.6802 (4.9902 - 4.3100 = 0.6802)$  (%13.63) gramın ekstrakta geçtiği tespit edildi. Ekstraktaki çözücü evaporatörde uçuruldu ve 15 ml n-hekzan ile numune seyreltilti. Son olarak bir kaba konulan numune GC-MS cihazında incelenmeye hazır hale getirildi ve gönderildi.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

Yapılan çalışmada altın otu (*Helichrysum arenarium*) bitkisinin ekstraktından elde edilen maddelerin kompozisyonu GC-MS de alıkonma zamanlarına göre kütüphane data sistemlerinden belirlendi (Şekil 2). Altın otu içerisinde eterik yağ flavonlar ve flavon glikozitleri, sterinler, acı maddeler ve çeşitli tanenler ile kumarinler tespit edilmiştir. Czinner ve ark. (2000), yaptığı çalışmada fenolikler ile flavanoidlerin varlığını ve bunların antioksidan özellik gösterdiğini tespit etmişlerdir.



Şekil 2. Altın otu ekstraktının GC-MS spektrumu

İncelenen bitkinin yapısında tanenlerden “glikolik asit glisin N-(3-alfa,5-beta,7-alfa,12-alfa)-3,7,12-trihidroksi-24-oksolan” kumarinlerden ise “1,3-difenil-1,3,5,5-tetrametil siklotrisiloksan” ve “Oktasiloksan 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hekzadekamelil” bulunmuştur. Bu maddelerin bulunma yüzdeleri aşağıdaki Çizelge-1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Altın otu ekstraktının kompozisyonu

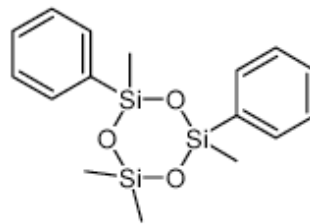
MADDE	YÜZDE(% AREA)
1,3-difenil-1,3,5,5-tetrametil siklotrisiloksan ve Glikolik asit glisin N-(3-alfa,5-beta,7-alfa,12-alfa)-3,7,12-trihidroksi-24-oksolan	72.17
Phospineoxide, Bis (pentamethylphenyl)	13.78
2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-(CAS) Diacetone alcohol	6.01
Oktasiloksan 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hekzadekamelil hekzadekamelil	3.54

Radusiene ve ark. (2008), altın otu bitkisinin çeşitli (6 tane) renklerdeki örneklerinin uçucu bileşenlerini GC ve GC-MS cihazları ile incelemişlerdir. Seskiterpen

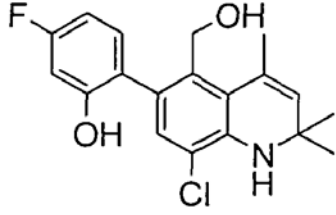
hidrokarbonların bileşenlerinin ana grubu oluşturduğunu ve küçük monoterpenlerin yerine oksijenli monoterpenlerin esas olarak bulunduğunu saptamışlardır.

Farklı çözücülerle ekstraksiyon yapıldığında, farklı kimyasal yapılar gözlenebilir (Filly ve ark., 2013).

Sonuç olarak altın otu bitkisinde bulunan birçok organik yapıdan biri olan tanen ve kumarinlerin aşağıdaki yapıların varolduğu tarafımızdan tespit edilmiş olup böylece mevcut literatüre katkıda bulunulmuştur. 1,3-diphenyl-1,3,5,5-tetramethyl-cyclotrisiloxane

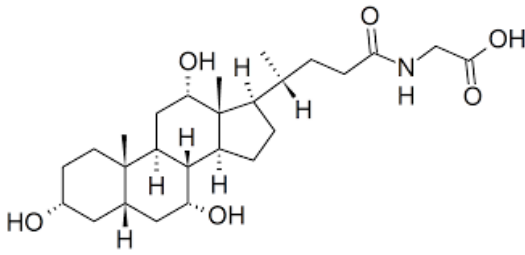
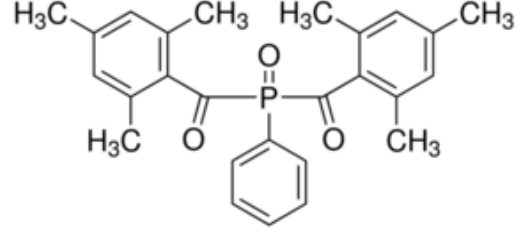


4-p-hydroxyphenyl-2,2,4-trimethylchroman Phenol



4-(3,4-dihydro-2,2,4-tri- Glycocholic acid  
Glycine, N-  
[(3.alpha.,5.beta.,7.alpha.,12.alpha.)-3,7,12-  
trihydroxy-24-oxo

Phosphine oxide, bis (pentamethylphenyl)-  
Bis(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl) phosphine  
oxid



### Teşekkür

Bu çalışma “Altın Otu Bitkisinde Tanen ve Kumarin Kimyasal Kompozisyonu” isimli yüksek lisans tezinin bir bölümü olup; 14201079 nolu proje ile maddi destek sağlayan Selçuk Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğüne teşekkür ederiz.

## Kaynaklar

- Angerosa F, Alessandro N, Konstantinou P, Giacinto L (1995). GC-MS evaluation of phenolic compound in virgin olive oil, *J. Agric. Food Chem.* 43, 1802–1807.
- Czinner E, Hagymasi K, Blazovic A, Kery A, Szoke E, Lemberkovics E (2000). In vitro antioxidant properties of *Helichrysum arenarium* (L.) Moench, *J Ethnopharmacol* 73, 437–443.
- Ergezer H, Çam M (2008). Tanenler: sınıflandırma, yapıları ve sağlık üzerine etkileri, *Türkiye 10. Gıda Kongresi Kitabı, Ankara: Gıda Teknolojisi Derneği, Yayın No: 37.*
- Filly A, Fernandez X, Minuti M, Visinoni F, Cravotto G, Chemat F (2013). Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: from laboratory to pilot and industrial scale, *Food Chem.* 193–198.
- Melone F, Saladino R, Lange H, Crestini C (2013). American chemical society tannin structural elucidation and quantitative <sup>31</sup>P NMR analysis 1. model compounds, *J.Agric. Food Chem.* 39, 9307–9315.
- Radusiene J, Judzentiene A (2008). Volatile composition of *Helichrysum arenarium* field accessions with differently coloured inflorescences, *Biologija* 54(2), 116–120.
- Rancic A, Sokovic M, Vukojevic J, Simic A, Marin P, Duletic-Lausevic S (2005). Chemical composition and antimicrobial activities of essential oils of *Myrrhis odorata* (L.) Scop, *Hypericum perforatum* L. and *Helichrysum arenarium* (L.) Moench, *Journal of Essential Oil Research* 17, 341–345.
- Ruben O, Valeria N, Ruben N (2013). Antioxidant activity of fractions from oregano essential oils obtained by molecular distillation, *Food Chem.* 156, 212–219.
- Woguem V, Hervet P, Maggi F, Vitali L, Petrelli D, Lupidi G, Papa F, Vittori S, Barboni L (2013). Volatile oil from striped African pepper (*Xylopiya parviflora*, Annonaceae) possesses notable chemopreventive, anti-inflammatory and antimicrobial potential, *Natural product communication* 8(12), 1791–1796.
- [www.chemspider.com/search](http://www.chemspider.com/search) and share chemistry/coumarin
- <http://sifamarket.com/mucize-bitkiler/altin-otu-faydalari-ve-zararlari.html>
- [www.saglikvakti.com/altinbas-otu](http://www.saglikvakti.com/altinbas-otu)
- [www.sciencedirect.com/article/structures](http://www.sciencedirect.com/article/structures)
- [www.wineanorak.com/tannins](http://www.wineanorak.com/tannins) in wine